



THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :  
Yoshiki SUGETA et al. : **Confirmation No. 6886**  
Serial No. 10/691,537 : **Mail Stop: MISSING PARTS**  
Filed October 24, 2003 : Attorney Docket No.2003-1545A

METHOD OF FORMING FINE PATTERNS

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

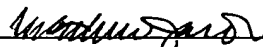
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-310671, filed October 25, 2002.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yoshiki SUGETA et al.

By   
Matthew M. Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/ke  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
September 13, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 1 0 6 7 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 1 0 6 7 1 ]

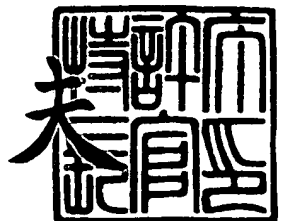
出      願      人            東京応化工業株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 T01-02019

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

    【氏名】 菅田 祥樹

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

    【氏名】 金子 文武

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

    【氏名】 立川 俊和

【特許出願人】

    【識別番号】 000220239

    【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

    【代表者】 内田 春彦

【代理人】

    【識別番号】 100098800

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 長谷川 洋子

    【電話番号】 03-3669-0511

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 056410

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微細パターンの形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホトレジストパターンを有する基板を親水化処理した後、該基板上にパターン微細化用被覆形成剤を塗布する工程、熱処理により前記被覆形成剤を熱収縮させ、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法。

【請求項 2】 ホトレジストパターンを有する基板上に親水性溶媒を塗布することにより親水化処理を行う、請求項 1 記載の微細パターンの形成方法。

【請求項 3】 親水性溶媒が、純水、水溶性界面活性剤水溶液、アルコール水溶液の中から選ばれる 1 種または 2 種以上である、請求項 2 記載の微細パターンの形成方法。

【請求項 4】 被覆形成剤が水溶性ポリマーを含有する、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項 5】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、およびナイロン系重合体の中から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 4 記載の微細パターンの形成方法。

【請求項 6】 被覆形成剤が固形分濃度 3～50 質量%の水溶液である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項 7】 熱処理を、基板上のホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱して行う、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の微細パターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はホトリソグラフィ技術分野における微細パターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、近年の半導体デバイスの集積化、微小化に対応し得る微細パ

ターンの形成方法に関する。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 【従来の技術】

半導体デバイス、液晶デバイス等の電子部品の製造においては、基板にエッチングなどの処理を施すに際し、活性放射線に感応するいわゆる感放射線ホトレジストを用いて基板上に被膜（ホトレジスト層）を設け、次いでこれを活性放射線で選択的に照射して露光し、現像処理を行って、ホトレジスト層を選択的に溶解除去して基板上に画像パターン（ホトレジストパターン）を形成し、これを保護層（マスクパターン）として基板にホールパターン、トレンチパターン等のコンタクト用パターンなどの各種パターンを形成するホトリソグラフィ技術が用いられている。

#### 【 0 0 0 3 】

近年、半導体デバイスの集積化、微小化の傾向が高まり、これらパターンの形成についても微細化が進み、現在パターン幅  $0.20\mu\text{m}$  以下の超微細加工が要求されており、マスクパターン形成に用いられる活性光線も、KrF、ArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光や、電子線などの短波長の照射光が利用され、マスクパターン形成材料としてのホトレジスト材料についても、これらの照射光に対応した物性をもつものの研究・開発が行われている。

#### 【 0 0 0 4 】

このようなホトレジスト材料の面からの超微細化対応策に加え、パターン形成方法の面からも、ホトレジスト材料のもつ解像度の限界を超えるパターン微細化技術の研究・開発が行われている。

#### 【 0 0 0 5 】

例えば、特開平 5 - 1 6 6 7 1 7 号公報（特許文献 1）では、基板上に塗布したパターン形成用レジストに抜きパターンを形成した後、該パターン形成用レジストとミキシングするミキシング生成用レジストを基板全面に塗布した後、ベークして、ミキシング層をパターン形成用レジスト側壁～表面に形成し、前記ミキシング生成用レジストの非ミキシング部分を除去して、上記ミキシング層寸法分の微細化を図った抜きパターン形成方法が開示されている。また特開平 5 - 2 4

1348号公報（特許文献2）では、酸発生剤を含有するレジストパターンを形成した基板上に、酸の存在下で不溶化する樹脂を被着した後、熱処理し、前記樹脂にレジストから酸を拡散させて樹脂とレジストパターン界面付近に一定厚さのレジストを形成した後、現像して、酸の拡散がされていない樹脂部分を除去することにより、上記一定の厚さ寸法分の微細化を図ったパターン形成方法が開示されている。

#### 【0006】

しかしながらこれらの方法は、レジストパターン側壁に形成される層の厚さのコントロールが難しく、ウェーハ面内の熱依存性が十数nm/℃程度と大きく、現在の半導体デバイスの製造で用いられる加熱装置ではウェーハ面内を均一に保つことが非常に困難であり、パターン寸法のバラツキの発生が顕著にみられるという問題がある。

#### 【0007】

一方、レジストパターンを熱処理等で流動化させパターン寸法を微細化する方法も知られている。例えば特開平1-307228号公報（特許文献3）では、基板上にレジストパターンを形成した後、熱処理を行って、レジストパターンの断面形状を変形させることにより、微細なパターンを形成する方法が開示されている。また特開平4-364021号公報（特許文献4）では、レジストパターンを形成した後、加熱し、レジストの流動化によりそのパターン寸法を変化させて微細なパターンを形成する方法が開示されている。

#### 【0008】

これらの方法は、ウェーハ面内の熱依存性は数nm/℃程度であり、この点での問題点は少ないものの、熱処理によるレジストの変形・流動のコントロールが困難なため、ウェーハ面内で均一なレジストパターンを設けることが難しいという問題がある。

#### 【0009】

上記方法をさらに発展させた方法として、例えば特開平7-45510号公報（特許文献5）では、基板上にレジストパターンを形成した後、基板上に前記レジストパターンの熱流動しすぎを防止するためのストッパとしての樹脂を形成し

、次いで熱処理し、レジストを流動化させてパターン寸法を変化させた後、樹脂を除去して微細なパターンを形成する方法が開示されている。そして上記樹脂として、水溶性樹脂、具体的にはポリビニルアルコールを単独で用いているが、ポリビニルアルコール単独では、水に対する溶解性が不十分なため、水洗で完全に除去することが難しく、良好なプロフィルのパターンの形成が難しく、また経時安定性の面でも必ずしも満足し得るものとはいえないことに加え、塗布性が良好でない等の問題があり、実用化に至っていない。

#### 【0010】

さらに、上記各従来技術の問題点として、疎水性を呈するホトレジストパターンの表面あるいは側壁に親水性樹脂を塗布し、樹脂層を形成するため、これら親水性樹脂の膜厚を均一に塗布することが困難なことがある。また、近年のウェーハの大口径化に伴い、微細パターン形成に対する要求項目の高難度化と、用いる親水性樹脂の少量化が求められている。特にパターンの極微細化がすすむにつれ、パターン間への樹脂の完全な塗入が難しく、一部樹脂が塗入されない部分が生じたり、気泡が生じたりして、パターン形成の不具合が生じやすいという問題がある。

#### 【0011】

なお、特開 2001-281886 号公報（特許文献 6）には、水溶性樹脂を含有するレジストパターン縮小化材料からなる酸性被膜をレジストパターン表面に被覆した後、レジストパターン表面層をアルカリ可溶性に転換し、次いで該表面層と酸性被膜をアルカリ性溶液で除去して、レジストパターンを縮小させる方法が開示され、また、特開 2002-184673 号公報（特許文献 7）には、基板上にレジストパターンと、該レジストパターン上に水溶性膜形成成分を含む塗膜を形成し、これらレジストパターンと塗膜を熱処理した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸水させて、ドライエッチング工程を経ることなく微細化レジストパターンを形成する方法が開示されているが、これらはいずれもレジストパターン自体を微細化する方法であり、本願発明とその目的が全く異なる。

#### 【0012】



## 【特許文献1】

特開平5-166717号公報

## 【特許文献2】

特開平5-241348号公報

## 【特許文献3】

特開平1-307228号公報

## 【特許文献4】

特開平4-364021号公報

## 【特許文献5】

特開平7-45510号公報

## 【特許文献6】

特開2001-281886号公報

## 【特許文献7】

特開2002-184673号公報

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、被覆形成剤を用いた極微細加工プロセスにおいて、被覆形成剤の塗布性、膜厚均一性の向上、被覆形成剤使用量の少量化を図った微細パターンの形成方法を提供することを目的とする。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、ホトレジストパターンを有する基板を親水化处理した後、該基板上にパターン微細化用被覆形成剤を塗布する工程、熱処理により前記被覆形成剤を熱収縮させ、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法を提供する。

## 【0015】

上記において、熱処理を、基板上のホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱して行うのが好ましい。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

## 【0017】

本発明で用いるホトレジストパターンを有する基板の作製は、特に限定されるものでなく、半導体デバイス、液晶表示素子、磁気ヘッドあるいはマイクロレンズなどの製造において用いられる常法により行うことができる。例えば、シリコンウェーハ等の基板の上に、化学増幅型等のホトレジスト用組成物を、スピナーなどで塗布、乾燥してホトレジスト層を形成した後、縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光などの活性光線を、所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画した後、加熱し、次いでこれを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液等のアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することによって、基板上にホトレジストパターンを形成することができる。

## 【0018】

なお、ホトレジストパターンの材料となるホトレジスト用組成物としては、特に限定されるものではなく、i、g線用ホトレジスト組成物、KrF、ArF、F<sub>2</sub>等のエキシマレーザー用ホトレジスト組成物、さらにはEB（電子線）用ホトレジスト組成物等、広く一般的に用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。

## 【0019】

## a. 基板の親水化処理工程

本発明ではまず、上述のようなマスクパターンとしてのホトレジストパターンを有する基板を親水化処理する。親水化処理の方法は、基板およびホトレジストパターンに悪影響を与えることなく、これらの表面が親水性を呈するような処理方法であれば特に限定されるものでない。具体的には、ホトレジストパターンを有する基板上全面に亘って親水性溶媒（塗布助成剤）を少量塗布する方法や、ホトレジストパターンを有する基板を水蒸気雰囲気中に曝す、UV照射する、O<sub>2</sub>プラズマアッシング処理をする、等の方法が挙げられる。

## 【0020】

本発明では親水性溶媒（塗布助成剤）を少量塗布する方法が好ましく用いられる。親水性溶媒としては、純水、水溶性界面活性剤水溶液、アルコール水溶液が好ましく用いられる。

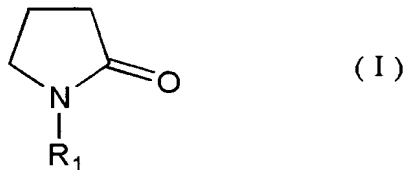
## 【0021】

水溶性界面活性剤としては、特に限定されるものでないが、ホトレジストや基板に悪影響を与えず、本発明効果を最も効率的に奏することができる等の点を考慮すると、N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

## 【0022】

N-アルキルピロリドン系界面活性剤としては、下記一般式 (I)

## 【0023】



## 【0024】

(式中、 $R_1$ は炭素原子数6以上のアルキル基を示す)  
で表されるものが好ましい。

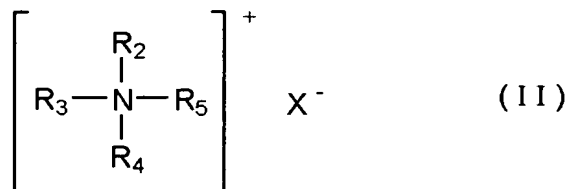
## 【0025】

かかるN-アルキルピロリドン系界面活性剤として、具体的には、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン（「SURFADONE LP100」；ISP社製）が好ましく用いられる。

## 【0026】

第4級アンモニウム系界面活性剤としては、下記一般式 (II)

## 【0027】



## 【0028】

〔式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>はそれぞれ独立にアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し（ただし、そのうちの少なくとも1つは炭素原子数6以上のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す）；X<sup>-</sup>は水酸化物イオンまたはハロゲンイオンを示す〕

で表されるものが好ましい。

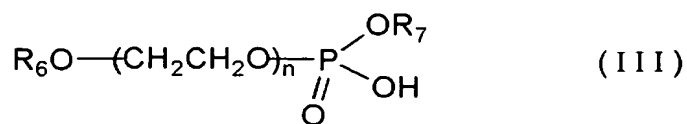
## 【0029】

かかる第4級アンモニウム系界面活性剤として、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

## 【0030】

ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、下記一般式 (III)

## 【0031】



## 【0032】

(式中、 $R_6$ は炭素原子数1～10のアルキル基またはアルキルアリル基を示し； $R_7$ は水素原子または $(CH_2CH_2O)$   $R_6$ （ここで $R_6$ は上記で定義したとおり）を示し； $n$ は1～20の整数を示す）

で示されるものが好ましい。

#### 【0033】

かかるポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、具体的には「プライサーフA212E」、「プライサーフA210G」（以上、いずれも第一工業製薬（株）製）等として市販されているものを好適に用いることができる。

#### 【0034】

これら水溶性界面活性剤は、好ましくは0.001～10質量%の濃度となるよう、特には0.01～3質量%の濃度となるよう純水に溶解させた水溶液が好ましく用いられる。

#### 【0035】

またアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピレンアルコール、ブチルアルコール等の1価アルコールや、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコールなどが挙げられるが、これら例示に限定されるものでない。アルコールは好ましくは0.01～30質量%の濃度となるよう、特には0.1～20質量%の濃度となるよう純水に溶解させた水溶液が好ましく用いられる。

#### 【0036】

親水性溶媒（塗布助成剤）の塗布量は、ホトレジストパターンを有する基板全面に亘って塗布され得る限りにおいて最小量であればよく、特に限定されるものでないが、例えば8インチシリコンウェーハでは概ね0.05～10ml程度が好ましく、特には0.1～3ml程度である。塗布方法は特に限定されるものでないが、通常、スピンコート法等により塗布される。塗布量が過少量では親水性溶媒を塗布する効果が得られず、一方、過剰量ではタクトタイムが長時間化する傾向がみられ、好ましくない。

#### 【0037】

**b. 被覆形成剤塗布工程**

上記 a. 工程後、ホトレジストパターンを有する基板上全面に亘って、パターン微細化用被覆形成剤を塗布し被覆する。本発明では上記 a. 工程を経た後に被覆形成剤を塗布するため、従来に比べ、その使用量を大幅に低下させることができた。具体的には、例えば 8 インチシリコンウェーハを用いた場合、従来、被覆形成剤を 4 ~ 6 ml 程度使用していた例では、1 ~ 3 ml 程度に低減（ほぼ半減）させた場合であっても、従来と同様に塗膜の均一性を得ることができた。またホトレジストパターンが極微細で、厚膜の場合であっても、パターン間に塗膜を、気泡の発生もなく、容易かつ完全に塗入させることができ、均一に被覆形成剤を効率的に被覆することができた。

**【0038】**

被覆形成剤を塗布した後に、80 ~ 100℃の温度で30 ~ 90秒間、基板にプリベークを施してもよい。

**【0039】**

被覆方法は従来の熱フロープロセスにおいて通常行われていた方法に従って行うことができる。すなわち、バーコーター法、ロールコーター法、スリットコーター法、スピナーを用いた回転塗布方法等の公知の塗布手段により、上記パターン微細化用被覆形成剤の水溶液を、基板上に塗布する。

**【0040】**

本発明に用いられる被覆形成剤は、基板上に設けられたホトレジストパターンの間に画定された、ホールパターン、トレンチパターンなどに代表されるパターンを被覆するためのものであって、その熱収縮作用によって、上記ホトレジスト間に画定されたパターンの広さ、幅を狭小ならしめて、微小なパターンを形成するのに用いられるものである。

**【0041】**

このような被覆形成剤として、水溶性ポリマーを含有するものが好ましく用いられる。

**【0042】**

上記水溶性ポリマーは、室温で水に溶解し得るポリマーであればよく、特に制

限されるものでないが、アクリル系重合体、ビニル系重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキシ系重合体、アミド系重合体などが好ましく用いられる。

#### 【0043】

アクリル系重合体としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

#### 【0044】

ビニル系重合体としては、例えば、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニル等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

#### 【0045】

セルロース系誘導体としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロール、セルロールアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

#### 【0046】

アルキレングリコール系重合体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の付加重合体または付加共重合体などが挙げられる。

#### 【0047】

尿素系重合体としては、例えば、メチロール化尿素、ジメチロール化尿素、エチレン尿素等を構成成分とするものが挙げられる。

## 【0048】

メラミン系重合体としては、例えば、メトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、メトキシエチル化メラミン等を構成成分とするものが挙げられる。

## 【0049】

さらに、エポキシ系重合体、ナイロン系重合体などの中で水溶性のものも用いることができる。

## 【0050】

中でも、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体の中から選ばれる少なくとも1種を含む構成とするのが好ましく、特には、pH調整が容易であるという点からアクリル系重合体が最も好ましい。さらには、アクリル系重合体以外の水溶性ポリマーとの共重合体とすることが、加熱処理時にホトレジストパターンの形状を維持しつつ、ホトレジストパターン間隔の収縮効率を高くすることができるという点から、より好ましい。水溶性ポリマーは1種または2種以上を用いることができる。

## 【0051】

水溶性ポリマーは、共重合体として用いた場合、構成成分の配合比は特に限定されるものでないが、特に経時安定性を重視するなら、アクリル系重合体の配合比を、それ以外の他の構成重合体よりも多くすることが好ましい。なお、経時安定性の向上は、アクリル系重合体を上記のように過多に配合する以外に、p-トールエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物を添加することにより解決することも可能である。

## 【0052】

被覆形成剤にはさらに、水溶性アミンを配合してもよい。水溶性アミンとしては、25℃の水溶液におけるpKa（酸解離定数）が7.5～13のアミン類が、不純物発生防止、pH調整等の点から好ましく用いられる。具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-（2-アミノエトキシ）エタノール、N，N-ジメチルエタノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジブチルエタノールアミン、N-メチ



ルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N，N-ジエチルエチレンジアミン、1，4-ブタンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、1，2-プロパンジアミン、1，3-プロパンジアミン、1，6-ヘキサレンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；トリエチルアミン、2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。中でも、沸点140℃以上（760mmHg）のものが好ましく、例えばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましく用いられる。

#### 【0053】

水溶性アミンは、被覆形成剤（固形分）に対して0.1～30質量％程度の割合で配合するのが好ましく、特に2～15質量％程度である。0.1質量％未満では経時による液の劣化が生じるおそれがあり、一方、30質量％超ではホトレジストパターンの形状悪化を生じるおそれがある。

#### 【0054】

上記水溶性アミンの添加により、被覆形成剤のpHを2～3程度に調整して用いるが、特に酸によって腐食を受けやすい金属層が形成された基板に用いる場合には、被覆形成剤のpHを3～5程度に調整する場合もある。

#### 【0055】

また本発明に用いられるパターン微細化用被覆形成剤には、ホトレジストパターン寸法の微細化、ディフェクトの発生抑制等の点から、所望により、さらに非アミン系水溶性有機溶媒を配合してもよい。

#### 【0056】

かかる非アミン系水溶性有機溶媒としては、水と混和性のある非アミン系有機

溶媒であればよく、例えばジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1，2-ブチレングリコール、1，3-ブチレングリコール、2，3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体が挙げられる。中でも、ホトレジストパターン寸法の微細化、ディフェクト発生抑制の点から多価アルコール類およびその誘導体が好ましく、特にはグリセリンが好ましく用いられる。非アミン系水溶性有機溶媒は1種または2種以上を用いることができる。

#### 【0057】

非アミン系水溶性有機溶媒を配合する場合、水溶性ポリマーに対して0.1～30質量％程度の割合で配合するのが好ましく、特には0.5～15質量％程度である。上記配合量が0.1質量％未満ではディフェクト低減効果が低くなりがちであり、一方、30質量％超ではホトレジストパターンとの間でミキシング層を形成しがちとなり、好ましくない。

#### 【0058】

被覆形成剤にはさらに、塗布均一性、面内均一性等の点から、所望により、さ

らに界面活性剤を配合することができる。

#### 【0059】

界面活性剤としては、上記水溶性ポリマーに添加した際、溶解性が高く、懸濁を発生せず、ポリマー成分に対する相溶性がある、等の特性を有するものが好ましく用いられる。このような特性を満たす界面活性剤を用いることにより、特に被覆形成剤を塗布する際の気泡（マイクロフォーム）発生と関係があるとされる、ディフェクトの発生を効果的に防止することができる。

#### 【0060】

上記の点から、本発明に用いられる界面活性剤としては、上記 a. 工程で用いる親水性溶媒に用いられる N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第 4 級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく用いられる。

#### 【0061】

界面活性剤を配合する場合、被覆形成剤（固形分）に対して 0.1～10 質量％程度の割合で配合するのが好ましく、特には 0.2～2 質量％程度である。上記範囲内で配合することにより、塗布性の悪化に起因する、面内均一性の低下に伴うパターンの収縮率のバラツキ、あるいはマイクロフォームと呼ばれる塗布時に発生する気泡に因果関係が深いと考えられるディフェクトの発生といった問題を効果的に予防し得る。

#### 【0062】

本発明に用いられる被覆形成剤は、固形分濃度 3～50 質量％の水溶液として用いるのが好ましく、固形分濃度 5～30 質量％の水溶液として用いるのが特に好ましい。固形分濃度が 3 質量％未満では基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50 質量％超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の点からも好ましくない。

#### 【0063】

なお、本発明に用いられるパターン微細化用被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアル

コール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の 1 価アルコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して 30 質量%程度を上限として混合して用いられる。

#### 【0064】

##### c. 熱処理（熱収縮）工程

次いで熱処理を行って、被覆形成剤からなる塗膜を熱収縮させる。この塗膜の熱収縮力の影響を受けて、該塗膜に接するホトレジストパターンの寸法が、塗膜の熱収縮相当分大きくなり、ホトレジストパターンが幅広・広大となり、ホトレジストパターン間の間隔が狭められる。このホトレジストパターン間の間隔は、すなわち、最終的に得られるパターンの径や幅を規定することから、これによりホールパターンの径やトレンチパターンの幅を狭小化、幅狭化させることができ、パターンの微細化を行うことができる。

#### 【0065】

加熱温度は、被覆形成剤からなる塗膜の熱収縮を起こし得る温度であって、パターンの微細化を行うに十分な温度であれば、特に限定されるものでないが、ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱するのが好ましい。ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度とは、被覆形成剤からなる塗膜の形成がされてなく、ホトレジストパターンだけを形成した基板を加熱した場合、該ホトレジストパターンに寸法変化を生じさせない温度をいう。このような温度での加熱処理により、プロフィルの良好な微細パターンの形成をより一層効果的に行うことができ、また特にウェーハ面内におけるデューティ（Duty）比、すなわちウェーハ面内におけるパターン間隔に対する依存性を小さくすることができる等の点において極めて効果的である。

#### 【0066】

現在のホトリソグラフィー技術において用いられる種々のホトレジスト組成物の軟化点等を考慮すると、好ましい加熱処理は 80～160℃程度の温度範囲で、ただしホトレジストが熱流動を起さない温度で、30～90秒間程度行われる。

#### 【0067】

#### d. 被覆形成剤除去工程

この後、パターン上に残留する被覆形成剤からなる塗膜は、水系溶剤、好ましくは純水に接触させて洗浄除去する。なお、水除去に先立ち、所望によりアルカリ水溶液（例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリンなど）でリンス処理をしてもよい。本発明に用いられる被覆形成剤は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびホトレジストパターンから完全に除去することができる。なお水系溶剤との接触方法は、パドル法、浸漬法、シャワー法、スプレー法、等、特に限定されるものでない。接触時間は特に限定されないが、通常10～300秒間の範囲であり、適用する接触方法に応じて適宜変更し得る。

#### 【0068】

そして基板上に、幅広・広大となったホトレジストパターンの間に画定された、微小化されたパターンを有する基板が得られる。

#### 【0069】

本発明により得られる微細パターンは、これまでの方法によって得られる解像限界よりもより微細なパターンサイズを有するとともに、良好なプロフィルを有し、所要の要求特性を十分に満足し得る物性を備えたものである。

#### 【0070】

なお、上記a.～d.工程を複数回、繰返して行ってもよい。このようにa.～d.工程を複数回繰返すことにより、ホトレジストパターンを徐々に幅広・広大とすることができる。また被覆形成剤として、水溶性ポリマーを含有したものをを用いることにより、複数回の水洗除去作業においても、その都度完全に被覆形成剤を除去することができることから、厚膜のホトレジストパターンを有する基板を用いた場合でも、パターン崩れや変形を生じることなく、良好なプロフィルの微細パターンを形成することができる。

#### 【0071】

さらに、被覆形成剤塗布工程の前処理として、基板の親水化処理を行ったことにより、微細パターン間への被覆形成剤の塗入をムラなく行うことができたので、被覆形成剤の熱収縮の面内均一性が向上し、大口径基板を用いた場合であって

も、基板全体に亘って良好な微細パターンの形成が可能となった。

#### 【0072】

本発明が適用される技術分野としては、半導体デバイス製造等の分野が挙げられる。

#### 【0073】

##### 【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%である。

#### 【0074】

##### (実施例1)

ポリビニルピロリドン (PVP) およびポリアクリレート (PAA) を含有するコポリマー (NVPコポリマー、日本油脂(株)製) 6.37 g、トリエタノールアミン 0.57 g、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤 (「プライサーフ A210G」; 第一工業製薬(株)製) 0.06 g を水 93 g に溶解して被覆形成剤を調製した。

#### 【0075】

一方、基板 (8 インチシリコンウェーハ) 上にポジ型ホトレジストである「TDUR-P036 PM」 (東京応化工業(株)製) を回転塗布し、80℃で90秒間ベーク処理し、膜厚 0.48  $\mu$ m のホトレジスト層を形成した。

#### 【0076】

該ホトレジスト層に対して、露光装置 (「FPA-3000EX3」; キヤノン(株)製) を用いて露光処理し、120℃にて90秒間加熱処理を施し、2.38 質量% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン径 180.2 nm のホールパターンを得た。

#### 【0077】

次に、このホールパターン上に、純水 2 ml を回転塗布した後、前記被覆形成剤 3 ml を塗布したところ、塗布ムラがなく、良好な膜厚均一性が得られた。

## 【0078】

次いでこの基板を116℃で60秒間加熱処理し、該ホールパターンの微細化処理を行った。続いて基板を1500rpmにて回転保持しながら、純水を120秒間滴下し、被覆形成剤を除去した。そのときのホールパターンのパターン径は160.5nmであった。

## 【0079】

(実施例2)

ポリビニルピロリドン(PVP)およびポリアクリレート(PAA)を含有するコポリマー(NVPコポリマー、日本油脂(株)製)6.37g、トリエタノールアミン0.57g、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤(「プライサーフ A210G」;第一工業製薬(株)製)0.06gを水93gに溶解して被覆形成剤を調製した。

## 【0080】

またポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤(「プライサーフ A210G」;第一工業製薬(株)製)0.1gを水99gに溶解して親水性溶媒(塗布助成剤)を調製した。

## 【0081】

一方、基板(8インチシリコンウェーハ)上にポジ型ホトレジストである「TDUR-P036 PM」(東京応化工業(株)製)を回転塗布し、80℃で90秒間ベーク処理し、膜厚0.48μmのホトレジスト層を形成した。

## 【0082】

該ホトレジスト層に対して、露光装置(「FPA-3000EX3」;キャノン(株)製)を用いて露光処理し、120℃にて90秒間加熱処理を施し、2.38質量%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン径180.2nmのホールパターンを得た。

## 【0083】

次に、このホールパターン上に、上記塗布助成剤2mlを回転塗布した後、前記被覆形成剤3mlを塗布したところ、塗布ムラがなく、良好な膜厚均一性が得

られた。

#### 【0084】

次いでこの基板を116℃で60秒間加熱処理し、該ホールパターンの微細化処理を行った。続いて基板を1500rpmにて回転保持しながら、純水を120秒間滴下し、被覆形成剤を除去した。そのときのホールパターンのパターン径は160.0nmであった。

#### 【0085】

##### (比較例1)

上記実施例1において、純水（塗布助成剤）の塗布工程を除いた以外は、実施例1と全く同様の操作にてホールパターンの微細化処理を行った。その結果、被覆形成剤でホトレジストパターンを完全に被覆することができず、部分的にパターン微細化ができない個所が発生した。

#### 【0086】

なお、比較例1と同様の条件で、ただし用いる被覆形成剤の塗布量を6ml（倍量）として塗布したところ、比較例1でみられたような塗布ムラは解消された。

#### 【0087】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、被覆形成剤を用いた極微細加工プロセスにおいて、被覆形成剤の塗布性、膜厚均一性の向上、被覆形成剤使用量の少量化を図った微細パターンの形成方法が提供される。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被覆形成剤を用いた極微細加工プロセスにおいて、被覆形成剤の塗布性、膜厚均一性の向上、被覆形成剤使用量の少量化を図った微細パターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 ホトレジストパターンを有する基板を親水化处理した後、該基板上にパターン微細化用被覆形成剤を塗布する工程、熱処理により前記被覆形成剤を熱収縮させ、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 0 6 7 1
受付番号	5 0 2 0 1 6 0 9 9 7 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月25日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 0 6 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社